

MULTILAYER CIRCUIT BOARD

Publication number: JP2001284821
Publication date: 2001-10-12
Inventor: WAKIZAKA YASUHIRO; KAWASAKI MASAFUMI
Applicant: NIPPON ZEON CO
Classification:
- international: H05K3/46; H05K3/46; (IPC1-7): H05K3/46
- european:
Application number: JP20000095901 20000330
Priority number(s): JP20000095901 20000330

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001284821

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer circuit board with high adhesion between electric insulating layers and superior high-frequency characteristics (a low dielectric tangent). **SOLUTION:** This multilayer circuit board comprises an inner layer board which consists of an electric insulating layer (1) and a conductive material circuit (1) formed on the surface on the electric insulating layer, a primer layer formed on the inner layer board by a coupling agent, an electric insulating layer (2) which is made by curing a curable polymer composition containing an alicyclic olefin polymer or an aromatic polyether on the inner layer board, a multilayer circuit board which has a conductive material circuit (2) on the electric insulating layer (2) or an inner layer board which has an electric insulating layer (1) and an conductive material circuit (1) with surface roughness Ra of 0.1 through 400 nm formed on the surface of the electric insulating layer, the electric insulating layer (2) which is made by curing a curable polymer composition containing an alicyclic olefin polymer or an aromatic polyether on the inner layer board, and a conductive material circuit (2) on the insulating layer (2).

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-284821

(P2001-284821A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(51) Int.Cl.
H 05 K 3/46

識別記号

F I
H 05 K 3/46テマコト*(参考)
T 5 E 3 4 6
B

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-95901(P2000-95901)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 脇坂 康尋

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 川崎 雅史

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層回路基板

(57) 【要約】

【課題】電気絶縁層間の密着性が高く、かつ高周波特性に優れる(誘電正接が低い)多層回路基板を提供する。

【解決手段】電気絶縁層(1)とその表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板と、前記内層基板上にカップリング剤により形成されたプライマー層と、前記プライマー層の上に脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルを含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層(2)と、前記電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を有する多層回路基板、又は電気絶縁層(1)と、その表面に形成された表面粗さRaが0.1~400nmの導電体回路(1)とからなる内層基板と、前記内層基板上に脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルとカップリング剤とを含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層(2)と、前記絶縁層(2)の上に導電体回路(2)とを有する多層回路基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電気絶縁層(1)とその表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板と、

前記内層基板上に、カップリング剤により形成されたプライマー層と、

前記プライマー層の上に脂環式オレフィン重合体または芳香族ポリエーテルの少なくとも1種を含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層(2)と、

前記電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を有する多層回路基板。

【請求項2】電気絶縁層(1)と、その表面に形成された表面粗さRaが0.1～400nmの導電体回路(1)とからなる内層基板と、

前記内層基板上に、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルの少なくとも1種とカップリング剤とを含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層(2)と、

前記絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を有する多層回路基板。

【請求項3】前記導電体回路(1)の表面粗さRaは、0.1～400nmである。

請求項1記載の多層回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多層回路基板に関し、より詳しくは電気絶縁層間の密着性に優れ、かつ回路を流れる高周波信号にノイズが入りにくい多層回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】回路基板の配線容量を増加するために、配線層と絶縁層を順次積層して形成するビルドアップ法と称される多層回路基板を製造する方法がある。この方法は、例えば、内層基板の表面に硬化性組成物層付き銅箔を重ね、加圧、加熱し積層した後、経由穴をあける部分又は全面の銅箔を除去し、次いで、銅箔が除去されて露出した絶縁層の部分にレーザ光を照射して、内層回路に届く非貫通穴をあけ、無電解メッキ又は無電解メッキと電解メッキを用いて配線を形成し、さらに、この工程を繰り返して多層回路基板を製造するものである。

【0003】ところで、多層回路基板内の導電体回路相互間には、スルーホールやビアホール等によって通電されているが、電気絶縁層間の密着性が不足していると、電気絶縁層間に隙間が生じ、ホールを介しての通電が不可能になる。

【0004】かかる理由から、従来から電気絶縁層間の密着性を高めるためにさまざまな技術が開発されてきた。例えば、特開昭62-243649号公報や特開平10-242655号公報には、エポキシ樹脂からなる電気絶縁用樹脂組成物中に、シリコーンオイル、シリコーンレジンと、シラン系カップリング剤、チタネートカ

ップリング剤及びアルミニウム系カップリング剤等を配合することによって、電気絶縁層の密着性が高められる旨が記載されている。

【0005】また、特開平5-315741号公報には、エポキシ樹脂からなる電気絶縁層間にシランカップリング剤のアルコール溶液(密着強化剤)を塗布、加水分解及び乾燥することにより形成した層を設けることにより、電気絶縁層間の密着性が高められる旨が記載されている。

【0006】さらに、特開平11-54936号公報には、内層基板上の電気絶縁層(1)表面をトリアジンチオール化合物で処理し、その処理面に、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を含有する硬化性絶縁樹脂の層を形成し、さらに電気絶縁層(2)上に導電体回路を形成する技術が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来から電気絶縁層間の密着性を高めるための種々の技術が開発されてきているが、上述した方法で形成された多層基板では、内層基板と電気絶縁層(2)との密着性がいまだ十分ではなく、また、高周波における誘電正接が高く、高周波特性が劣るといった問題があった。

【0008】本発明は、かかる観点からなされたものであって、電気絶縁層間の密着性が高く、かつ高周波特性に優れる(誘電正接が低い)多層回路基板及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、カップリング剤から形成したプライマー層を積層した内層基板上に、脂環式オレフィン重合体及び芳香族ポリエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層を積層することによって、上記目的を達成することができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は第1に、電気絶縁層(1)とその表面に形成された導電体回路(1)からなる内層基板上に、カップリング剤により形成されたプライマー層と、前記プライマー層の上に脂環式オレフィン重合体または芳香族ポリエーテルの少なくとも1種を含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層(2)と、前記電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を有する多層回路基板を提供する。前記第1の発明においては、前記導電体回路(1)の表面粗さRaは、0.1～400nmであるのが好ましい。

【0011】本発明は第2に、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された表面粗さRaが0.1～400nmの導電体回路(1)とからなる内層基板上に、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルの少なくとも1種及びカップリング剤を含有する硬化性組成物を硬化し

てなる電気絶縁層（2）と、前記絶縁層（2）の上に導電体回路（2）を有する多層回路基板を提供する。本発明の多層回路基板によれば、電気絶縁層間の密着性が高く、かつ高周波特性に優れる多層回路基板が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に使用される内層基板は、電気絶縁層（1）と、その表面に形成された導電体回路（1）とからなる。

【0013】電気絶縁層（1）は、公知の電気絶縁材料（例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、ポリフェニルエーテル、ガラス等）を含有する硬化性樹脂組成物を硬化して形成されたものである。本発明においては、電気絶縁層（1）として、後述する脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルの少なくとも1種を含有する硬化性組成物の硬化物からなるものが好適である。

【0014】電気絶縁層（1）の表面に形成された導電体回路（1）は、導電性金属等の導電体により形成された電気回路であって、その回路構成等は通常の多層回路基板に用いられているものと同じものが使用できる。内層基板の具体例としては、プリント配線基板、シリコンウェーハ基板等が挙げられる。内層基板の厚みは、通常 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ mm}$ 、好ましくは $60\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ 、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ mm}$ である。

【0015】本発明に用いる内層基板は、その導電体回路（1）の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 400\text{ nm}$ 、好ましくは $0.2 \sim 300\text{ nm}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 250\text{ nm}$ に調整されていることが好ましい。 R_a をこの範囲内とすることにより、高周波特性及び電気絶縁層間の密着性が良好なものとなる。ここで、 R_a は、表面粗さを示す値であり、JIS B0601-1994で定義される値である。

【0016】本発明に用いる内層基板の導電体回路の表面粗さ R_a を所定の値にするには、その表面を過マンガン酸塩又はプラズマと接触させることにより行うことができる。この内層基板上に後記の脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルの少なくとも1種を含有する硬化性組成物のシート又はフィルムを硬化してなる電気絶縁層（2）を形成することにより、電気絶縁層間の密着性を高めることができる。

【0017】内層基板上にはプライマー層が積層される。本発明においてはプライマー層の材料としてカップリング剤を用いる。カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等の1種またはこれらの2種以上の組み合わせを用いることができる。

【0018】シラン系カップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル

トリエトキシシラン、ビニルートリ（ β -メトキシエトキシ）シラン等のビニルシラン類、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシラン類、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン類、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta$ -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -（ジメトキシメチルシリルプロピル）エチレンジアミン、 N -（トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン等のアミノシラン類、 γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルジメトキシ（メチル）シラン、 γ -メルカブトプロピルジエトキシ（メチル）シラン等のメルカブトシラン類、及び、

【0019】前記アルコキシシランのアルコキシ基が部分的に加水分解され、分子内に $O-Si-O$ 結合を有するオリゴマー等のアルコキシシランの部分加水分解生成物等が挙げられる。かかるオリゴマーの重合度としては、 $2 \sim 10$ 程度が好ましい。かかる加水分解生成物は、例えば、前記アルコキシシランのアルコール溶液又は水及びアルコールの混合溶液に所定量の酸又はアルカリを添加し、所望により加熱することにより得ることができる。

【0020】チタン系カップリング剤としては、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラプロポキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラブロキシチタニウム等のアルコキシチタン類、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリリソステアロイルチタネート、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルジアクリルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等の脂肪酸系チタンカップリング剤、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジオクチルバイホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジクチルバイホスフェート）エチレンチタネート等のホスフェート系チタンカップリング剤、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルビス（ N -アミドエチル・アミノエチル）チタネート等の他のチタンカップリング剤が挙げられる。

【0021】アルミニウム系カップリング剤としては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム

ム、トリプロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等のアルコキシアルミニウム、アセトメトキシアルミニウムジイソブロビレート、アセトエトキシアルミニウムジイソブロビレート等の脂肪酸系アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。

【0022】更に本発明においては、前記カップリング剤に加えてチオール化合物を併用してもよい。チオール化合物を併用することによって、絶縁抵抗性、耐剥離性を更に高めることができる。チオール化合物は、分子中に少なくとも一つのチオール基を有するものであれば格別な限定はないが、分子内に少なくとも二つのチオール基を有する多価チオール化合物が好ましい。かかるチオール化合物としては、例えば、式(1)

【0023】

【化1】



【0024】(式中、nは任意の自然数を表す。分子量は500~2000程度である。)で表される液状ジエトキシメタンポリサルファイドポリマー、ジテトラメチレンチウラムテトラスルフィド、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジヘキサメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラムスルフィド類、及び、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-モルホリル-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン、2-モノラウリルアミノ-4, 6-ジメルカブト-S-トリアジン等のトリアジンジチオール、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカブト-S-トリアジンモノナトリウム塩等のトリアジントリチオール等が挙げられる。チオール化合物は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0025】チオール化合物は、カップリング剤と混合して一つの溶液で、あるいはカップリング剤とは別個の溶液で使用する。別個の溶液とした場合には、カップリング剤溶液による処理の前又は後にチオール化合物溶液で処理することができる。

【0026】プライマー層は、少なくともカップリング剤の1種もしくは2種以上の混合物を含有する溶液(プライマー層形成用塗布液)を塗布し、乾燥することによって形成することができる。

【0027】前記プライマー層形成用塗布液に用いられる溶媒は特に限定されないが、通常は極性溶媒が用いられる。極性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチ

ルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類等を挙げることができる。これらの溶媒はそれぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0028】前記プライマー層形成用塗布液中に含まれるカップリング剤の含有量は、塗布液全体に対して、0.01重量%~5重量%、好ましくは0.05重量%~0.5重量%である。

【0029】プライマー層の上に形成される電気絶縁層(2)は、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルの少なくとも1種を含有する硬化性組成物を硬化させたもので構成される。

【0030】本発明に用いる硬化性組成物は、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルの少なくとも1種、好適には脂環式オレフィン重合体を含有するものである。該組成物を構成する脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有するオレフィンの重合体である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造等が挙げられるが、機械的強度、耐熱性等の観点からシクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋かけ環及びこれらの組み合わせ多環等が挙げられる。

【0031】脂環式構造を構成する炭素数は、格別制限はないが、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲である。このような範囲にある脂環式オレフィン重合体は、機械的強度、耐熱性及び成形性等の諸特性が高度にバランスされ、好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、通常、熱可塑性である。

【0032】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式構造を有するオレフィン(以下、「脂環式オレフィン」ということがある。)由来の繰り返し単位を有する。脂環式オレフィン重合体中の脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30~100重量%、好ましくは50~100重量%、より好ましくは70~100重量%である。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位の割合が過度に少ない、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式オレフィン由来の繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、特別な限はなく、使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0033】脂環式オレフィン重合体の具体例としては、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物等が挙げられる。

【0034】これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体

の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それ自身であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】脂環式オレフィン重合体を得るために使用される脂環式オレフィンとしては、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボネン)、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、

【0036】5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネート、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネート、

【0037】ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシイソプロピル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロベンチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、

【0038】トリシクロ[4.3.0.12.5]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロベンタジエン)、トリシクロ[4.3.0.12.5]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.12.5]ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ[4.4.0.12.5]ウンデカ-3,

8-ジエン、トリシクロ[4.4.0.12.5]ウンデカ-3-エン、テトラシクロ[7.4.0.110.13.02.7]トリデカ-2,4,6-11-テトラエン(別名:1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ[8.4.0.111.14.03.8]-テトラデカ-3,5,7,12-11-テトラエン(別名:1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン)、【0039】テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ードデカ-3-エン(慣用名:テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ドデカ-3-エン、

【0040】8-シクロベンチル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ードデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ードデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ードデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.1.7.10]ードデカ-3-エン、ペンタシクロ[6.5.1.13.6.02.7.09.13]ペンタデカ-3,10-ジエン、ペンタシクロ[7.4.0.13.6.110.13.02.7]ペンタデカ-4,11-ジエン、テトラシクロ[6.5.0.12.5.08.13]トリデカ-3,8,10,12-テトラエン、テトラシクロ[6.6.0.12.5.18.13]テトラデカ-3,8,10,12-テトラエンのごときノルボルネン系単量体;

【0041】シクロブテン、シクロベンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロベンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、シクロヘブテンのごとき单環のシクロアルケン;ビニルシクロヘキセン;ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環式炭化水素単量体;シクロベン

タジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系単量体；等が挙げられる。

【0042】脂環式オレフィン重合体は、通常脂環式オレフィンを付加重合又は開環重合し、必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって、あるいは芳香族オレフィンを付加重合させ、得られた重合体の芳香環部分を水素化させることによって得ることができる。

【0043】脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンモノマーと、これら共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。

【0044】脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4、4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数2～20のエチレン又は α -オレフィン；1、4-ヘキサジエン、4-メチル-1、4-ヘキサジエン、5-メチル-1、4-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン等の非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0045】脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法には格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0046】また、本発明で用いられる脂環式オレフィン重合体は極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられる。これらのうち、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。極性基の量は、特に制限されないが、脂環式オレフィン重合体を構成する全繰り返し単位モル数に対して、通常5～60モル%、好ましくは10～50モル%である。

【0047】極性基を有する脂環式オレフィン重合体は、例えば、1) 前記脂環式オレフィン重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、2) 極性基を含有する単量体を(共)重合成分として(共)重合させることによって、あるいは3) エステル基等の極性基を含有する単量体を(共)重合体成分として共重合した後、エステル基を加水分解させることによって得ることができる。これらのうち、1) の方法によって得られる極性基含有脂環式オレフィン重合体が好

ましい。

【0048】脂環式オレフィン重合体はその分子量によって特に制限されない。脂環式オレフィン重合体の分子量は、シクロヘキサン又はトルエンを溶媒とするゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)で、通常1,000～1,000,000、好ましくは5,000～500,000、より好ましくは10,000～250,000の範囲である。脂環式オレフィン重合体の重量平均分子量(M_w)がこの範囲にあるときは、耐熱性、平滑性等がバランスされ好適である。

【0049】脂環式オレフィン重合体の分子量分布は、シクロヘキサン又はトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。

【0050】上記の重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)の範囲及び測定法はノルボルネン系重合体に好適に適合するが、それに限定されるものではない。又、上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式オレフィン重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

【0051】脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は使用目的に応じて適宜選択されるものであるが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、特に好ましくは125℃以上である。

【0052】硬化性組成物を構成する芳香族ポリエーテルは、芳香環を有するポリエーテルであって、通常、2,6-ジメチルフェノールや2,6-フェニルフェノールのごとき2,6-ジ置換フェノール類を、銅(I)アミン錯体のごとき塩基性銅(II)の存在下で酸素と反応させて得ることができる。芳香族ポリエーテルとしては、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。これらのうち、誘電率及び誘電正接が小さい変性ポリフェニレンエーテルが好適である。

【0053】本発明に用いられる硬化性組成物には硬化剤が含有されているものが好ましい。硬化剤としては、例えばイオン性硬化剤、ラジカル反応性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等が挙げられる。ラジカル硬化剤としては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキシルペルオキシド等の有機ペルオキシド等が挙げられる。イオン性硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン化合物、芳香族ポリアミン化合物、ビスアジド化合物、酸無水物、ジカルボン酸化合物、ジオール化合物、トリオール化合物、多価フェノール化合物、ポリアミド化合物、ジイソシアネート化合物、常温で固体の多価エポキシ化合物等が挙げられる。

【0054】これらの内、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性及び脂環式オレフィン重合体等との相溶性の観点からイオン性硬化剤の使用が好ましい。中でも、ジオール化合物、多価フェノール化合物及び多価エポキシ化合物が好ましく、より好ましくは多価エポキシ化合物が好ましい。

【0055】多価エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物等のグリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物等が挙げられる。これらの多価エポキシ化合物のうち、相溶性の点でグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂が好適である。

【0056】これらの硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル（以下、単に「脂環式オレフィン重合体等」ということがある。）100重量部に対して、通常5～150重量部、好ましくは15～110重量部、より好ましくは30～100重量部の範囲である。

【0057】また、脂環式オレフィン重合体等と硬化剤との硬化反応を促進させるために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することもできる。

【0058】硬化促進剤は公知のものが使用できる。例えば、硬化剤が多価エポキシ化合物の場合には、第3級アミン系化合物や三沸化ホウ素錯化合物等を用いることができる。第3級アミン系化合物を用いる場合には、微細配線に対する積層性、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性が向上する。

【0059】第3級アミン系化合物の具体例としては、ベンジルメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルホルムアミド等の鎖状3級アミン化合物、ピラゾール類、ピリジン類、ピラジン類、ピリミジン類、インダゾール類、キノリン類、イソキノリン類、イミダゾール類、トリアゾール類等の含窒素ヘテロ環化合物等が挙げられる。これらの中で、イミダゾール類、特に置換基を有する置換イミダゾール化合物が好ましい。

【0060】かかる置換イミダゾール化合物の具体例としては、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ビス-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のアルキル置換

イミダゾール化合物、

【0061】2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-(2'-シアノエチル)イミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-[2'-(3',5'-ジアミノトリアジニル)エチル]イミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール等のアリール基やアラルキル基等の環構造を有する炭化水素基で置換されたイミダゾール化合物等が挙げられる。

【0062】これらの中でも、環構造を有する炭化水素基で置換されたイミダゾール化合物が好ましく、特に1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールが好ましい。

【0063】これらの硬化促進剤は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせて用いられる。硬化促進剤の配合量は使用目的に応じて適宜設定されるが、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常0.01～30重量部、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.03～5重量部である。

【0064】硬化助剤は公知のものが使用できる。例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、ロニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系硬化助剤、N,N-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系硬化助剤、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系硬化助剤、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系硬化助剤、ビニルケトン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン等のビニル系硬化助剤等が挙げられる。

【0065】これらの硬化助剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その配合割合は、硬化剤100重量部に対して、通常1～1000重量部、好ましくは10～500重量部の範囲である。

【0066】本発明の硬化性組成物には、液状エポキシ樹脂がさらに配合されてなるのが好ましい。液状エポキシ樹脂は、溶剤の不存在下で常温で液体のエポキシ化合物（あるいは樹脂）である。

【0067】具体的には、フェノール型液状エポキシ樹脂として、CAS 58421-55-9、CAS 9003-85-4、CAS 30621-65-9、CAS 89118-70-7、ジプロモクレジルグリシルエーテル、アミン型液状エポキシ樹脂として、CAS 28768-32-3、既存化学物質 3-2792、CAS 2095-06-9、CAS 40027-50-7、アルコール型液状エポキシ樹脂として、CAS 34629-78-2、CAS 29611-97-0、CAS 7-343、CAS 9072-62-2、CAS 30499-70-8、CAS 305

83-72-3、CAS 11121-15-6、エステル型液状エポキシ樹脂としては、CAS 27103-66-8、CAS 7195-45-1、CAS 36343-81-4、CAS 36221-25-7、CAS 68475-94-5、CAS 68991-71-9、その他の液状エポキシ樹脂として、CAS 25085-98-7、CAS 29797-71-5、CAS 26616-47-7、CAS 28825-96-9、エポキシ変性液状ゴム（具体的にはエポキシ変性液状ポリブタジエン）、ゴム分散液状エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラックA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型液状エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0068】これら液状エポキシ樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その配合割合は、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～80重量部、より好ましくは10～60重量部である。

【0069】本発明においては、かかる硬化性組成物に、前記プライマー層を形成する際の原料として列記したカップリング剤の1種又は2種以上を添加することによっても、内層基板と脂環式オレフィン重合体等から形成された電気絶縁層（2）との層間密着性を高めることができる。かかる場合にはプライマー層を形成しなくとも、所定の表面粗さRaを有する内層基板上に密着性（付着性）のよい電気絶縁層（2）を形成することができる。カップリング剤の添加量は、重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～10重量部である。カップリング剤の配合量が少なすぎると、絶縁抵抗性及び剥離特性の向上効果が発揮されにくくなる。一方、配合量が多すぎると、耐熱性及び耐薬品性が低下傾向になる。

【0070】また、配合剤として絶縁抵抗性及び耐剥離性を向上させるために、チオール化合物をさらに添加するのも好ましい。チオール化合物としては、特に分子中に少なくとも二個のチオール基を有する多価チオール化合物が好ましく、分子内にヘテロ環構造を有するものがより好ましい。ヘテロ環構造としてはトリアジン環構造が好ましく、配線の埋め込み特性を考慮した場合には、特にトリアジンチオール化合物が好ましい。チオール化合物の配合量は、脂環式オレフィン重合体等100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～10重量部である。配合量が少なすぎると、絶縁抵抗性及び剥離特性の向上効果が発揮されにくくなる。一方、配合量が多すぎると、耐熱性及び耐薬品性が低下傾向になる。

【0071】また、本発明の硬化性組成物には、所望に応じて、上記以外のその他の成分を含有させることができる。その他の成分としては、脂環式オレフィン重合体

又は芳香族ポリエーテル以外の他の重合体や他の配合剤等がある。

【0072】他の重合体としては、例えば、ゴム質重合体や樹脂を挙げることができる。ゴム質重合体は、通常30°C以下のTgを有する重合体である。具体的には天然ゴム、ポリイソブチレンゴム、ブチルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、ステレン・ブタジエン共重合体ゴム、ステレン・イソブレン共重合体ゴム、ステレン・ブタジエン・イソブレン三元共重合体ゴムのごときジエン系ゴム及びこれらのジエン系ゴムの水素添加物、エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・α-オレフィン共重合体、プロピレン・その他のα-オレフィン共重合体等の飽和ポリオレフィンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、α-オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体等のα-オレフィン・ジエン系重合体ゴム、ウレタンゴム、ポリエーテルゴム、アクリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレン・アクリルゴム等の特殊ゴム、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体ゴム、ステレン・イソブレン・ステレンブロック共重合体ゴム等のステレン系熱可塑性エラストマー及びそれらの水素添加物、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0073】樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテン等のポリオレフィン、ナイロン66等のポリアミド、エチレン・アクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリイミド等が挙げられる。

【0074】これらの重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。その他の重合体の配合割合は、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル100重量部に対し、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下であり、その下限は0重量部である。

【0075】配合剤としては、フィラー、難燃剤、難燃助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、耐電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防錆剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤等が挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0076】本発明で使用される好適な硬化性組成物は、溶融粘度変化率が、通常1～300%、好ましくは20～250%のものである。溶融粘度の変化の小さいものは、積層時の厚み抑制が困難になり、均一膜厚のシ

ートが得られないことがある。逆に溶融粘度の変化の大きいものは、ポイドが発生しやすくなることがある。

【0077】また、本発明の好適な硬化性組成物は、硬化性組成物フィルムを加熱し、該フィルムを内層基板に積層させる際の温度に達した時点の溶融粘度が、通常500~300,000Pa·s、好ましくは1,000~100,000Pa·sである。ここで溶融粘度は、硬化性組成物のフィルムについてレオメトリックス社製

$$\text{溶融粘度の変化率} (\%) = \frac{[(10\text{分経過時の溶融粘度}) - (\text{初期溶融粘度})]}{(\text{初期溶融粘度})} \times 100$$

【0079】本発明の硬化性組成物を溶解又は分散させるために使用される溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0080】これらの中でも、微細配線への埋め込み特性に優れ、気泡等を生じないものとして、芳香族炭化水素系溶媒又は脂環式炭化水素系溶媒のごとき非極性溶媒とケトン系溶媒のごとき極性溶媒との混合溶媒の使用が好ましい。これらの非極性溶媒と極性溶媒との混合比は適宜選択されるが、重量比で、通常5:95~95:5、好ましくは10:90~90:10、より好ましくは20:80~80:20である。溶媒の使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、硬化性組成物の溶液又は分散液の固形分濃度が、通常5~70重量%、好ましくは10~65重量%、より好ましくは20~60重量%になる範囲である。

【0081】硬化性組成物を溶媒中へ溶解又は分散する方法としては、例えば、攪拌子とマグネットスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパージョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用した方法等が挙げられる。

【0082】電気絶縁層(2)を形成する方法は特に限定されないが、例えば、A) 硬化性組成物の溶液又は分散液を、内層基板上又はプライマー層上に塗布した後、溶媒を除去乾燥して硬化性組成物の塗布層を形成し、該組成物を硬化させる方法、あるいはB) 硬化性組成物をフィルム又はシートに成形し、そのシート又はフィルムを加熱圧着等により、内層基板上又は内層基板のプライマー層上に重ね合わせた後に硬化させる方法がある。本発明においてはどちらの方法も使用できるが、B) の方法がより好適である。以下、B) の方法を主に説明す

のRDA2を用い、角速度0.5Hz、動的歪み1%、8mmのパラレルプレートにて測定した値である。溶融粘度変化率は、硬化性組成物のフィルムを加熱し、該フィルムを内層基板に積層させる際の温度に達した時点の溶融粘度と、該温度で10分経過した時点での溶融粘度を測定し、以下の式で算出した値である。

【0078】

【数1】

る。

【0083】硬化性組成物をシート又はフィルムに形成する方法は特に限定されないが、本発明においては溶液キャスト法や溶融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、硬化性組成物の溶液又は分散液を支持体に塗布した後に、溶媒を乾燥除去する。

【0084】溶液キャスト法や溶融キャスト法に使用する支持体としては、樹脂フィルムや金属箔等が挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムのごときポリエスチルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルム等が挙げられる。これらの樹脂フィルムの中、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性等の観点からポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。

【0085】金属箔としては、例えば銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔等が挙げられる。これらの中、導電性が良好である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、1~150μm、好ましくは2~100μm、より好ましくは3~50μmである。

【0086】塗布方法としては、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート等の方法が挙げられる。また溶媒の除去乾燥の条件は、溶媒の種類により適宜選択されるが、通常20~300°C、好ましくは30~200°Cであり、乾燥時間は、通常30秒から1時間、好ましくは1分~30分である。

【0087】硬化性組成物からなるフィルム又はシートの厚みは、通常0.1~150μm、好ましくは0.5~100μm、より好ましくは1~80μmである。なお、フィルム又はシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離すればよい。

【0088】硬化性組成物からなるフィルム又はシート

を内層基板上に積層するには、通常、前記方法等により得られた支持体付きフィルム又はシートを、該フィルム又はシートが内層基板面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の加圧機を使用して加熱圧着することにより行う。

【0089】また加熱圧着は、配線への埋め込み特性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空中に行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250°C、好ましくは70～200°C、圧着圧力は、通常0.1～200kg/cm²、好ましくは1～100kg/cm²、圧着時間は通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間である。

【0090】硬化性組成物を硬化させるために、通常、硬化性組成物を加熱する。硬化温度は、硬化剤の種類により適宜選択されるが、通常30～400°C、好ましくは70～300°C、より好ましくは100～200°Cであり、硬化時間は、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間である。

【0091】この硬化反応は上記積層時に行うことができる。前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層する場合には、前記支持体が付いたままで、硬化性組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させてもよいが、通常は、前記支持体を剥がした後に硬化性組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させる。

【0092】前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合は、支持体をすべて除去し、該フィルム又はシートを硬化させた後に、導電体回路(2)を形成させる。支持体が導電性金属箔の場合は、該金属箔を一部又は全部残してそのまま導電体回路(2)として利用することもできる。

【0093】通常電気絶縁層(2)で仕切られた導電体回路(1)と導電体回路(2)との間はビアコンタクトで接続される。ビアホールは、ドリル、レーザ等の物理的処理によって形成することもできるし、前記硬化性組成物をマスキングして光で硬化させ、未硬化部分を取り除く、いわゆるフォトリソグラフィーによっても形成することもできる。これらビアホール形成方法のうち、絶縁層の特性を低下させず、より微細なホールを形成できるという観点から、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、UV-YAGレーザー等のレーザによる方法が好ましい。

【0094】次に、スパッタなどの乾式メッキや電解メッキ、無電解メッキなどの湿式メッキによって導電体回路(2)を形成させる。例えば、無電解メッキ又は無電解メッキと電気メッキを所望の厚さまで行い、ビアコンタクト及び導電体層を形成する。導電体回路(2)は、例えば、上記メッキを全面に行った後にエッティングレジストを形成し、不要箇所のメッキをエッティング除去する

ことによって形成することができる。また、メッキレジスト膜を形成した後、所定のレジストパターンを形成し、レジストで覆われていない部分にのみ無電解メッキを行うことによって形成できる。さらに、無電解メッキを全面に行い、メッキレジストを形成した後、レジストで覆われていない部分を無電解メッキを行い、メッキレジストを除き、メッキレジストで覆われていた部分の無電解メッキ層をエッティング除去することによって形成することができる。導電体回路(2)の厚さは、配線幅/配線間隔が50μm/50μm程度の微細さの場合には、15μm以下の厚さが望ましい。

【0095】無電解メッキには、銅、ニッケル、スズ等の無電解メッキが使用される。一般的な還元剤として、無電解銅メッキ液に対しホルムアルデヒド、無電解ニッケルメッキ液に対し、次亜リン酸イオンやヒドラジン等が選択される。電解メッキの場合は、銅、はんだ、ニッケル、ロジウム、金等の金属を用いることができる。

【0096】本発明においては、以上のようにして電気絶縁層(2)及び導電体回路(2)を形成して得られる基板を、新たに内層基板としてさらに電気絶縁層及び導電体回路を幾層にも積層することができる。新たに電気絶縁層及び導電体回路を積層する場合、新たに内層基板上に本発明のごとくカップリング剤から形成されてなるプライマー層を形成し、そのプライマー層の上に積層することが好ましい。

【0097】このようにして、本発明の多層回路基板を得ることができる。なお、上記多層回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グランド層、金属シールド層になっていてもよい。

【0098】本発明の多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリ等の半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用することができる。特に、微細構造を有するものは、高密度プリント配線基板として、高速コンピュータや高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適に用いることができる。

【0099】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明は以下の実施例に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、硬化性組成物の組成、組成割合、用いる内層基板の種類、積層条件等を自由に変更することができる。

【0100】なお、以下の製造例、実施例及び比較例においては、特に説明がない限り、【部】は【重畳部】を意味する。また、分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定し、水素化率及びカルボキシル基含有率は、¹H-NMRの測定により決定し、ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。また、表面粗さ(Ra)は、触

針式表面粗さ測定器を用いて、カットオフ値0.8mm、測定の評価長さ4mm、触針の曲率半径2μm、測定力0.7mNにて測定した。

【0101】(製造例) 8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.12.5.17.10]ードデカ-3-エンを開環重合し、次いで水素添加反応を行い、数平均分子量(M_n)=31,200、重量平均分子量(M_w)=55,800、ガラス転移温度(T_g)=約140°Cの水素化重合体を得た。得られたポリマーの水素化率は99%以上であった。

【0102】得られた重合体28部、無水マレイン酸10部及びジクミルパーオキサイド3部をt-ブチルベンゼン130部に溶解し、140°Cで6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を多量のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させマレイン酸変性水素化重合体を得た。凝固したマレイン酸変性重合体を100°Cで20時間真空乾燥し、マレイン酸変性重合体水素添加物を得た。この変性水素化重合体を100°Cで20時間真空乾燥した。この変性水素化重合体の分子量は M_n =33,200、 M_w =68,300であり、 T_g は170°Cであった。また、マレイン酸基含有率は25モル%であった。

【0103】得られたマレイン酸変性開環重合体水素添加物100部、2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカブト-*s*-トリアジン1,3部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:アラルダイトAER8049;旭チバ(株)製)50部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部、液状エポキシ樹脂(ジブロモクレジルグリシジルエーテル)10部、五酸化アンチモン2部及びシリコンレジン(商品名:トスパール120、東芝シリコン(株)製)10部を、キシレン154部及びシクロペンタノン103部の混合溶媒に溶解させて、固体分濃度約40重量%の硬化性組成物の溶液を得た。

【0104】(実施例1) 製造例で得られた硬化性組成物の溶液を、孔径3ミクロンのテフロン(登録商標)製精密フィルターでろ過した後、ダイコーダを用いて、厚さ75μm、大きさ300mm角のポリエチレンナフタレートフィルム(支持体)表面に塗工し、次いで窒素オープン中で120°Cで210秒間、加熱・乾燥して、フィルム部分の厚さが35μmの支持体付きの硬化性組成物のフィルムを得た。

【0105】一方、基板表面を1N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した、配線幅及び配線間隔がそれぞれ75ミクロンで、導電体の厚みが18ミクロンでRaが0.1μmの導電体回路層と、直径0.2mmのメッキスルーホールが形成された、厚さ0.8mmの内層基板を用意した。

【0106】次に、カップリング剤として、ヤーメルカブトプロピルトリメトキシシランの0.04重量%イソ

プロピルアルコール溶液を調製し、25°Cの該溶液に内層基板を1分間浸漬し、該溶液から引き出し後、窒素気流中で乾燥させ、さらに90°Cの窒素オープン中で15分間乾燥させてプライマー層を形成した。

【0107】次に、先に得られた支持体付きの硬化性組成物のフィルムを、硬化性組成物層が内側となるように該内層基板と重ね合わせ、真空ラミネータを用いて、1mmHgの真空中で、温度150°C、圧着圧力5kgf/cm²で10分間圧着することにより積層板を得た。

【0108】得られた積層板から支持体を剥離し、積層板を180°Cの窒素オープンで60分加熱してフィルムを硬化させた。次いで、硬化した硬化性組成物層の所定部分に、UV-YAGレーザーを用いて直径30ミクロンの層間接続用のビアホールを形成した。

【0109】上記基板を過マンガン酸濃度0.3mol/l、苛性ソーダ濃度3.0mol/lになるように調整した80°Cの水溶液に約10分浸漬させ、さらに、水洗、乾燥させた後、高周波スパッタリング法によりアルゴンガス条件下、高周波出力1000W、圧力1Paで10分間の前処理を施した。

【0110】次に、ホールを形成し前処理された基板を直流2極スパッタリング法により、直流出力2000W、圧力1Paにて銅スパッタ処理し、ビアホールの壁面及び積層板表面全面に厚さ0.1μmの銅の薄膜を形成した。

【0111】その後この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して取り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してメッキレジストパターンを得た。次に、メッキレジスト非形成部分に電解銅メッキを施し、厚さ18ミクロンの電解銅メッキ膜を得た。さらに、メッキレジストを剥離液にて剥離除去した後、レジスト膜下のスパッタ膜を塩化第二銅と塩酸混合液により除去して、配線パターンを形成し、多層回路基板を得た。

【0112】得られた配線パターン付き積層板の両面に、さらに前述と同じように、シランカップリング剤のプライマー層を形成し、硬化性組成物層付き銅箔を重ねて、前記と同様の操作を繰り返すことにより、内層基板の両面に合計6層が積層された実施例1の多層回路基板を得た。

【0113】(実施例2) 前記実施例1において、プライマー層形成用塗布液に、ヤーメルカブトプロピルトリメトキシシランの0.04重量%イソプロピルアルコール溶液の代わりに、ヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの0.4重量%イソプロピルアルコール溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例2の多層回路基板を得た。

【0114】(実施例3) 前記実施例1において、プライマー層形成用塗布液に、ヤーメルカブトプロピルトリメトキシシランの0.04重量%イソプロピルアルコ

ル溶液の代わりに、イソプロピルトリステアロイルチネートの0.1重量%メチルイソブチルケトン溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例3の多層回路基板を作製した。

【0115】(実施例4)前記実施例1において、プライマー層形成用塗布液に、アーメルカブトプロピルトリメトキシシランの0.04重量%イソプロピルアルコール溶液の代わりに、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネットの0.1重量%メチルイソブチルケトン溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例4の多層回路基板を作製した。

【0116】(実施例5)前記実施例1において、プライマー層形成用塗布液に、アーメルカブトプロピルトリメトキシシランの0.04重量%イソプロピルアルコール溶液の代わりにイソプロピルトリ(ニアミドエチル・アミノエチル)チタネットの0.1重量%水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例5の多層回路基板を作製した。

【0117】(実施例6)前記実施例1において、プライマー層形成用塗布液に、アーメルカブトプロピルトリメトキシシランの0.04重量%イソプロピルアルコール溶液の代わりに、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートの0.1重量%メチルイソブチルケトン溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、実施例6の多層回路基板を作製した。

【0118】(実施例7)実施例1と同様にして得られたマレイン酸変性開環重合体水素添加物100重量部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:アラルダイトAER8049;旭チバ(株)製)50部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部、五酸化アンチモン10部、シリコンレジン(商品名:トスペール、東芝シリコン(株)製)5部及びアーメルカブトプロピルトリメトキシシラン3部を、キシレン135部及びシクロペンタノン90部の混合溶媒に溶解させて硬化性組成物の溶液を得た。得られた硬化性組成物の溶液を用いて実施例1と同様にして、実施例7の多層回路基板を作製した。

【0119】(比較例)前記実施例1において、プライマー層を形成しない以外は実施例1と同様にして、比較例の多層回路基板を作製した。

【0120】評価試験

上記実施例及び比較例で得られた各多層回路基板(以下、「試料」という。)を用いて以下の評価試験を行った。各試験結果を第1表にまとめた。

(1) 高周波特性試験

JIS C 6481に準拠した自動平衡ブリッジ法による測定にて、1MHzにおける誘電正接を測定した。誘電正接が0.02以下のものを○とした。

【0121】(2) 密着強度評価試験

JIS C 6481に準拠して、電気絶縁層(2)を引

き剥がす内層基板表面に対する方向の角度を常に90°に維持できる支持金具を用いて、多層回路基板の密着強度試験を行った。先ず、各試料の電気絶縁層(2)の一端を適当な長さに剥がしてから、これを支持金具に取り付けた。次いで、剥がした電気絶縁層(2)を内層基板面の垂直方向に毎分約50mmの速さで連続的に約50mm剥がした。この間における加重の最低値を引き剥がし強さ(ピール強度、gf/cm)を測定した。測定の結果、ピール強度が600gf/cm以上の場合を○、ピール強度が350gf/cm以上600gf/cm未満の場合を△、ピール強度が350gf/cm未満の場合を×として評価した。

【0122】(3) 耐熱水性試験

JIS K 5400に準拠して、基盤目テープ法による多層回路基板の電気絶縁層(2)の耐熱水性試験を行った。先ず、各試料の電気絶縁層(2)の中央1カ所に、試料の製品規格に規定するすきま間隔のカッターガイドを用いて基盤目状の切り傷を付けた。切り傷は、電気絶縁層(2)を貫通して内層基板に達するように、切り傷1本につき約0.5秒間かけて等速で引いて形成した。次いで、これらの試料を100°Cの熱水中に60分間浸漬した。次に、基盤目の上に接着部分の長さが約50mmになるようにセロハン粘着テープを貼り付け、消しゴムでこすって電気絶縁層(2)にテープを完全に付着させた。テープ付着から1~2分後に、テープの一方の端をもって、前記絶縁層(2)面に垂直方向に瞬間に剥がした。評価点数が8及び10点は○、4及び6点は△、0及び2点は×として評価した(JIS K 5400表18に準拠)。

【0123】

【表1】

第1表

試料	高周波特性	密着強度	耐熱水性試験
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
実施例5	○	○	○
実施例6	○	○	○
実施例7	○	○	○
比較例	○	×	×

【0124】第1表よりわかるように、各実施例の多層回路基板は優れた高周波特性を有していた。またカップリング剤からなるプライマー層を設けた場合(実施例1~6)又は硬化性組成物中にカップリング剤を含有させて電気絶縁層(2)を形成した場合(実施例7)には、比較例に比して密着強度(ピール強度)が著しく高められていることがわかった。また耐熱水性試験においても、実施例7の多層回路基板は優れた付着性を有しており、実施例1~6の多層回路基板は極めて優れた付着性

を有することがわかった。

【0125】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、1) 内層基板上にカップリング剤からなるプライマー層を形成し、その上に脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテルを含有する硬化性組成物から電気絶縁層(2)を形成し、又は2) 所定の表面粗さR_aを有する内層基板

上に、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル及びカップリング剤を含有する硬化性組成物から電気絶縁層(2)を形成したことを特徴とする多層回路基板である。

【0126】このような構成とすることにより、本発明の多層回路基板は内層基板と電気絶縁層間の密着性に極めて優れ、かつ高周波特性に優れたものとなっている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E346 AA02 AA12 AA15 AA43 CC08
CC32 CC41 DD02 DD17 DD24
DD33 DD47 EE02 EE14 FF17
GG15 HH06 HH11